

MINISTERIO DE INDUSTRIA

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

Case E. 2349

- 5 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

10	ES	11	464906	10	A 1
21		22	FECHA DE PRESENTACION		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	30294 A/76		10 Diciembre 1976		Italia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	61	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			D06P		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR Y ESTAMPAR MATERIALES FIBROSAS NATURALES QUE CONTIENEN NITRÓGENO CON COLORANTES MORDIENTES"

71	SOLICITANTE (S)
	AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI - ACNA S.p.A.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	MILAN (Italia)

72	INVENTOR (ES)
	Paolo Spinaci

73	TITULAR (ES)
	AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI - ACNA S.p.A.

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la tinción y estampación de materiales que tienen una estructura fibrosa, en particular lana, por medio de colorantes solubles o dispersables en agua, conteniendo grupos capaces de formar enlaces con metales.

5.

En particular este procedimiento permite teñir y estampar lana con colorantes usualmente llamados colorantes mordientes; las tinciones y estampaciones sobre lana obtenidas de conformidad con este procedimiento están dotadas de excelente estabilidad general.

10.

Los colorantes mordientes se utilizan en la tinción y estampación de lana según tres métodos distintos entre sí, dependiendo de si el mordiente, que es por lo general un compuesto de cromo, se adiciona antes, simultáneamente o después que el colorante.

15.

En calidad de compuestos de cromo pueden utilizarse sales de cromo hexavalentes, tal como dicromato de sodio, de potasio o de amonio, o sales de cromo trivalentes, tal como acetato de cromo, trifluoruro de cromo.

20.

Algunos colorantes al cromo pueden aplicarse con resultados satisfactorios según cualquiera de los tres métodos antes citados; otros colorantes pueden aplicarse según dos de dichos métodos, mientras que otros colorantes pueden aplicarse según un solo método.

25.

La selección de colorantes apropiados es particularmente crítica cuando se utiliza el segundo de los métodos citados para la tinción de lana, según

el cual el colorante y el mordiente se adicionan simultáneamente.

5. Algunos colorantes al cromo son absolutamente inaplicables según este método - que es mas simple y rápido que los otros dos métodos - mientras que otros colorantes proporcionan tinciones que tienen una estabilidad general inferior a la que se obtiene siguiendo el método según el cual el mordiente se aplica cuando el colorante ya se ha aplicado sobre la fibra.

10. Con todos estos tres métodos antes citados el colorante se fija sobre la lana a la temperatura de ebullición del baño tintóreo.

15. Además, existen procedimientos para la tinción de la lana que son mas o menos distintos de los citados, pero requieren siempre, no obstante, temperaturas elevadas para la fijación del colorante. Por ejemplo, la lana se impregna con una solución del colorante y una sal de cromo trivalente; un tratamiento de vapor sucesivo fija el colorante sobre la fibra, bajo la formación del complejo colorante-metal.

20. Además, por la patente estadounidense 3.363.972 se conoce que la tinción de materiales fibrosos conteniendo nitrógeno puede llevarse a cabo con colorantes solubles o dispersables a una temperatura comprendida entre 15° y 40°C. Sin embargo, este procedimiento, cuando se aplica a colorantes metalizables con sales de cromo trivalentes, como en el ejemplo 19 de dicha patente, ofrece pobres resultados con respecto a los tonos obtenidos que no son regulares y particularmente con

respecto a la solidez al lavado de las tinciones, como se desprende claramente a partir de la tabla que se expone a continuación, en donde se comparan la solidez al lavado de los colorantes obtenidos según el método del presente invento y el de la patente estadounidense 3.363.972.

TABLA

10.	Colorantes utilizados	Solidez al lavado a 40° de la tinción según el presente invento	Solidez al lavado a 40° de la tinción según la patente U.S.A. 3.363.972, ej. 19
15.	C.I. Mordant Yellow 44	4/4/4-5	2-3/4/4
	" " Orange 6	4/4/2-3	2-3/4/4
	" " Red 19	4/4/3-4	1/4/3-4
	" " Red 7	4/4/3-4	-
	" " Green 17	4/4/4	1/4/3-4
	" " Red 26	4-5/4-5/4-5	3-4/4-5/4-5
	" " Brown 33	4-5/4-5/4	1/3-4/3-4
20.	" " Bleu 13	4-5/4/4-5	1/4/4

en donde los tres valores indicados para la solidez al lavado (determinado según el método ISO) tienen el significado siguiente:

25.

- el primer valor se refiere a la decoloración de la tinción (es el valor mas importante)
- el segundo valor se refiere a la descarga sobre la lana (tinción)
- el tercer valor se refiere a la descarga sobre algodón.

Así pues un objeto del presente invento consiste en proporcionar un procedimiento para la tinción y estampación de materiales naturales que contienen nitrógeno, en particular lana, que permite operar a

5. bajas temperaturas con consiguiente ahorro de calor, lo que proporciona tinciones y estampaciones que se caracterizan por un elevado grado de fijación y buena estabilidad en general y que, por último, permite utilizar una amplia serie de colorantes mordientes,

10. obteniéndose así una gama completa de tonos.

Estos y otros objetos todavía, que aparecerán con mayor claridad a los expertos en el arte a partir de la descripción que sigue, se obtienen, según el presente invento, con un procedimiento apropiado para

15. teñir y estampar lana con colorantes mordientes, que comprende en sucesión:

- a) impregnar un tejido de lana o en cualquier caso una fibra de lana con un preparado acuoso que contiene un colorante mordiente, una sal de cromo hexavalente,
20. una sustancia reductora, urea y/o compuestos análogos y, por último, aditivos convencionales;
- b) almacenar el material así impregnado durante un período de tiempo suficiente para obtener la penetración y fijación del colorante.

25. El procedimiento de conformidad con este invento utiliza colorantes mordientes que, con respecto a su composición, pueden pertenecer a las mas diversas clases tal como: azoica, trifenilmetánica, antraquinónica, pirazolónica, oxazínica y quinónica no derivada de la

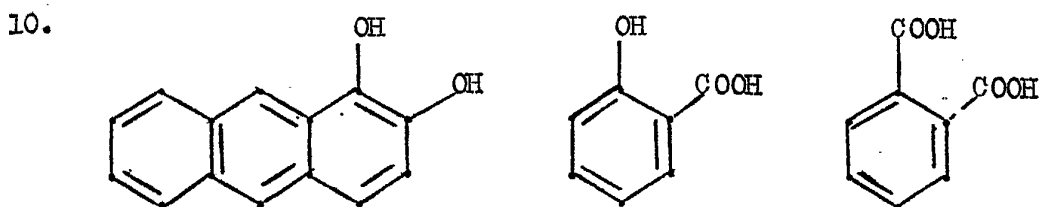
antraquinona.

Sin embargo, en estos colorantes, debido a que son colorantes mordientes, éstos deben estar siempre presentes en una disposición orto, peri de grupos tal

5. como:

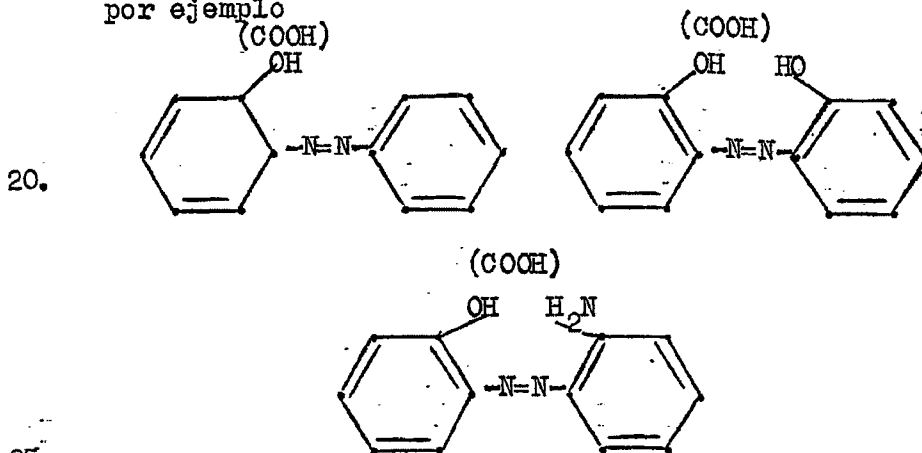
- a) dos grupos hidroxílicos
- b) un grupo hidroxílico y un grupo carboxílico
- c) dos grupos carboxílicos

por ejemplo

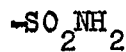


15. o una disposición orto, peri de un grupo hidroxílico, carboxílico o amínico con respecto al grupo azoico,

por ejemplo



Estos colorantes pueden poseer grupos solubilizantes del tipo



y pueden encontrarse en la forma soluble o dispersada.

En calidad de sales de cromo hexavalente es posible utilizar dicromatos de sodio, potasio o amonio.

5. En calidad de producto reductor puede utilizarse el sulfito o disulfito de un metal alcalino, de amonio o de una amina, o en cualquier caso, de todos aquellos productos que permitan la reducción de la sal de cromo hexavalente a sal de cromo trivalente, que permiten la formación de laca.

Además de urea, también pueden utilizarse ventajosamente tiourea, guanidina y sus derivados.

15. En calidad de aditivos convencionales puede adicionarse al baño agentes tensoactivos, formadores de película y espesantes.

20. La urea o compuestos análogos se utilizan en la proporción de por lo menos el 5% del preparado líquido. El producto reductor puede utilizarse en exceso con respecto a la cantidad requerida para reducir cromo hexavalente a cromo trivalente, para provocar, durante el almacenamiento de la lana impregnada con el preparado tintóreo, una rotura de las posiciones -S-S existentes en la lana, con aceleración consiguiente de la fijación del colorante al soporte.

25. La temperatura del preparado tintóreo que impregna la lana puede oscilar entre 20 y 70°C; el pH de esta preparación puede estar comprendido entre 2 y 10, de preferencia entre 3 y 6.

El tiempo de almacenamiento del material

impregnado varía por lo general entre 1 y 48 horas; la temperatura correspondiente entre 10 y 50°C, siendo, de preferencia, de alrededor de 30°C.

- Según una modalidad ventajosa del presente
5. invento se opera como sigue: el colorante se disuelve o dispersa en agua en presencia de una amina o una tioamida de un ácido, por ejemplo urea, y, después de haber adicionado una sal de cromo hexavalente, por ejemplo dicromato sódico, se adiciona, bajo agitación, una solución
10. de bisulfito sódico en exceso con respecto a la cantidad necesaria para la reducción del dicromato.

A continuación se adiciona una alcanolamina esteárica o una alcanolamina de coco, un agente absorbente y un agente espesante.

15. Por último se ajusta el pH al valor deseado, de preferencia entre 3 y 6, con ácido acético.

- Luego se impregnan las fibras de lana con esta preparación en un aparato de cilindros exprimidores y se deja en contacto con la solución tintórea en un
20. ambiente cerrado, para mantener la fibra húmeda, durante un período de tiempo suficiente para obtener la penetración y fijación del colorante y comprendido, por lo general, entre 1 y 48 horas.

- La temperatura durante este período de tiempo
25. puede variar entre 10 y 50°C, siendo por lo general de alrededor de 30°C.

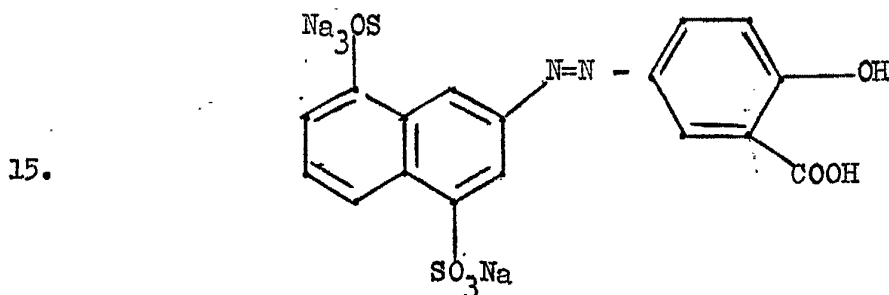
Después del período de almacenamiento el material, lavado, secado y sujeto a las pruebas de estabilidad usuales, exhibe una estabilidad generalmente

buena que no se obtendría sin utilizar el agente reductor durante la etapa de impregnación del tejido de lana con la preparación tintórea.

5. El presente invento se describirá con mayor detalle en los ejemplos que siguen que, no obstante, se ofrecen con fines meramente indicativos y en donde las "partes" se expresan en peso, a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLO 1.

10. Se disolvieron 20 partes de un colorante de la fórmula:



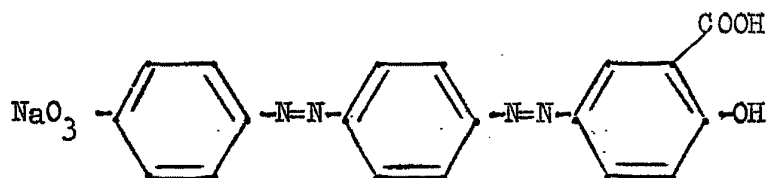
20. junto con 300 partes de urea, en 400 partes de agua hirviente. A la solución enfriada a 40°C se adicionaron 100 partes de bicarbonato sódico y luego, gradualmente, 35 partes de metabisulfito sódico disuelto en agua. Se completó hasta 1000 partes en volumen con agua y se llevó el pH a 6 con ácido acético. Este baño se utilizó para fulardear tejido, cinta peinada o flocado de lana, dejando el conjunto en un recipiente cerrado o bajo una lámina de plástico a 30°C. Al cabo de 24 horas se enjuagó el material para separar el colorante no fijado. Se obtuvo una coloración amarilla intensa, con buenas propie-
- 25.

dades de solidez y enhiendo el tono típico del colorante al cromo, que habría sido imposible obtener sin utilizar bisulfito como reductor de dicromato.

5. Se obtuvieron resultados análogos y mejores cuando se adicionan al baño de impresión agentes absorbentes no iónicos o anionactivos y agentes formadores de película, ya sea individualmente o en combinación entre sí.

EJEMPLO 2

10. Se disolvieron 20 partes de colorante



15.

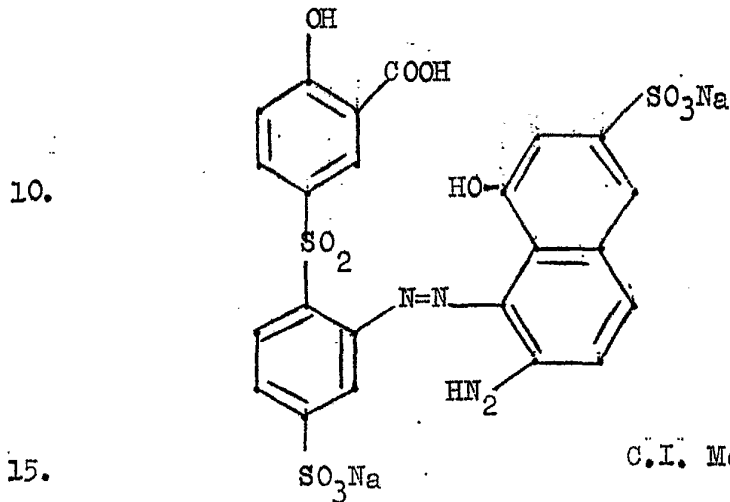
C.I. Mordant Orange 6

20. junto con 300 partes de urea, en 400 partes de agua hirviente. Después del enfriamiento de la solución hasta 40°C, se adicionaron 10 partes de dicromato sódico y luego, gradualmente, 35 partes de metabisulfito sódico disuelto en agua, 10 partes de un ácido graso con 10 a 12 átomos de carbono oxietilado con 5 moles de óxido de etileno, 20 partes de lauril-dietanolamida, 8 partes de un derivado de harina de algarroba. Se completó la solución hasta 1000 partes en volumen con agua y se ajustó
25. el pH a 6 con ácido acético. Una cinta de lana peinada fularizada con este baño (con una temperatura de 40°C) hasta una absorción del 100% se almacenó bajo una lámina de plástico a 30°C durante 16 horas. Después de lavado

con agua caliente y fría, el material exhibió un tono naranja intenso típico de la laca de cromo de este tipo, siendo esta intensidad superior a la obtenible cuando se utilizan agentes tensoactivos.

5. EJEMPLO 3.

Se disolvieron 20 partes de colorante



20. junto con 300 partes de urea y 100 partes de tiourea en 400 partes de agua hirviente. A la solución después de enfriamiento, se adicionaron 10 partes de metabisulfito sódico disuelto en agua, 5 partes de un ácido graso con 10 a 12 átomos de carbono oxietilado con 5 moles de óxido de etileno, 20 partes de dietanolamida de coco, 8 partes de un derivado de harina de algarroba. La solución se completó hasta 1000 partes en volumen y se ajustó el pH a 6 con ácido acético. La cinta de lana peinada

25. o el tejido se fularó con este baño, que tenía una temperatura de 40°C, hasta una absorción del 100 % y se almacenó durante 12 horas bajo una lámina de plástico.

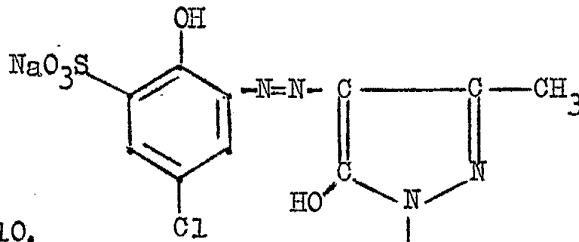
Después de lavado con agua caliente y fría

el material exhibió un tono rojo intenso típico de la laca de cromo de este colorante.

Se obtuvieron también buenos resultados utilizando, por ejemplo, los colorantes siguientes:

5.

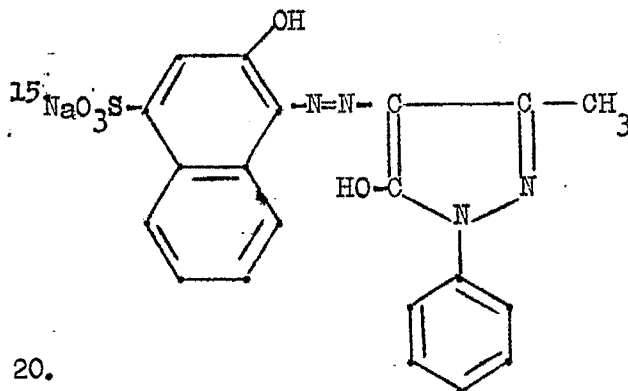
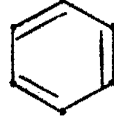
Tono sobre lana



rojo

C.I. Mordant Red 19

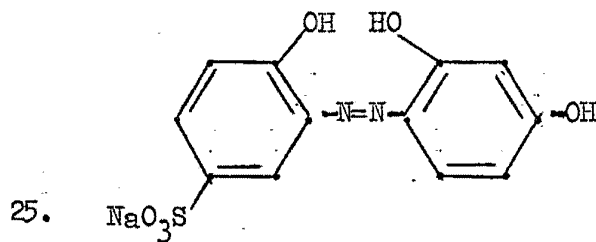
10.



rojo

C.I. Mordant Red 7

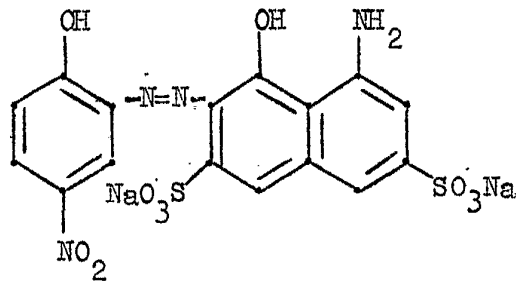
20.



granate

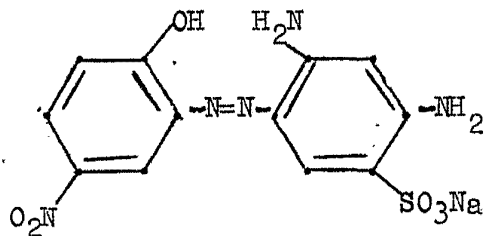
C.I. Mordant Red 5

5.



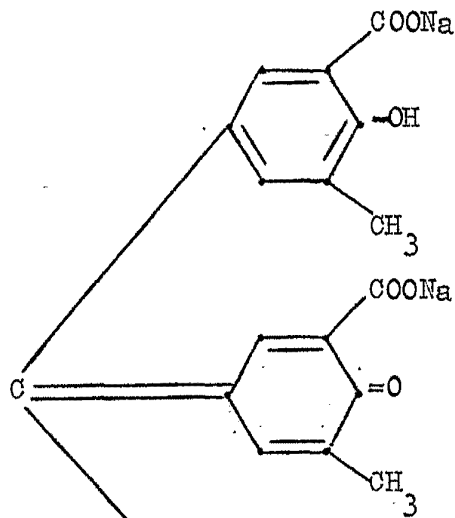
Tono sobre lana
verde
C.I. Mordant Green 17

10.



pardo oscuro
C.I. Mordant Brown 33

15.

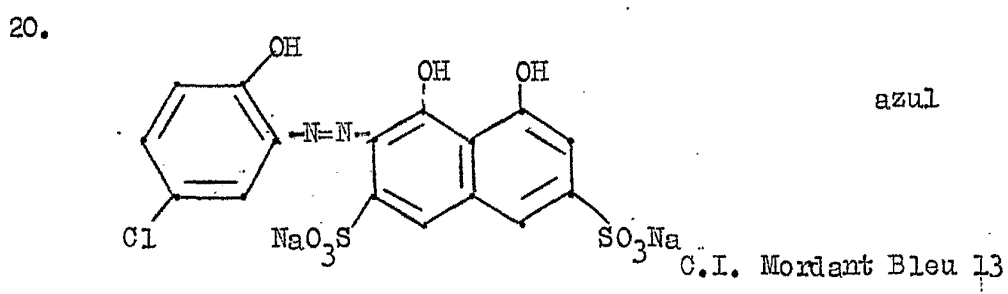
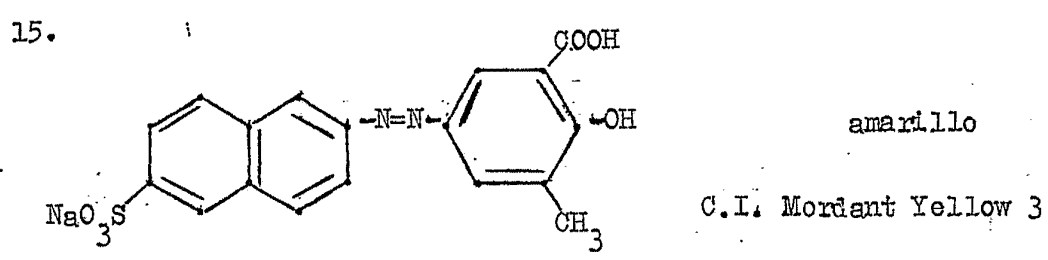
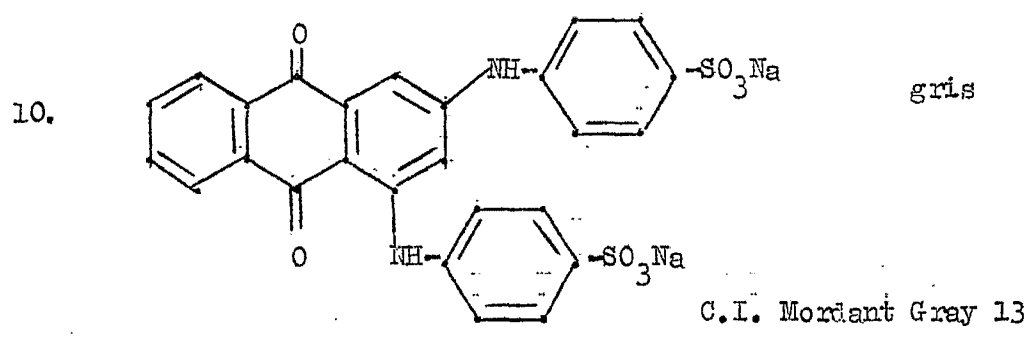
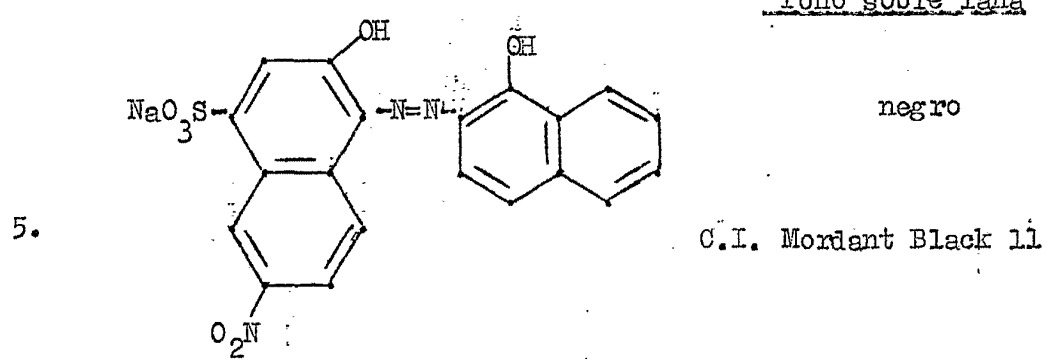


20.

azul brillante
C.I. Mordant Blue 3

25.

Tono sobre lana



25.

= . =

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declara ran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

5. 1. Procedimiento para teñir y estampar materiales con colorantes mordientes, caracterizado porque el material fibroso, preferentemente constituido por lana se somete a tratamiento por impregnación con un preparado tintóreo, a temperatura entre 20° y 70°C y pH entre 2 y 10, de preferencia entre 3 y 6, cuyo preparado contiene el colorante en una forma soluble o dispersable, una sal de cromo hexavalente, un agente reactivo capaz de reducir el cromo durante el tratamiento de la valencia 6 a la valencia 3 y productos apropiados para mejorar la fijación del colorante a la fibra, que se mantiene después en contacto en estado húmedo con la solución tintórea durante por lo menos 1 hora, a temperaturas comprendidas entre 15 y 50°C, lavando y secando finalmente el material tratado.
10. 2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización se selecciona como reductor para el cromo hexavalente de la solución tintórea, un sulfito o bisulfito de un metal alcalino, de amonio o de una amina, de preferencia en exceso sobre el necesario para efectuar dicha reducción a cromo trivalente.
15. 3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque prefieren para su realización como colorantes mordientes, los pertenecientes a
- 20.
- 25.

las clases azoicas, trifenilmetánicas, antraquinónicas, pirazolónicas, oxazínicas, quinónicas no derivadas de la antraquinona.

5. 4. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la tinción se efectúa en presencia de agentes tensoactivos aniónicos o no iónicos.

10. 5. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la tinción se efectúa en presencia de una alcanolamina de coco o de una lauril-alcanolamina.

15. 6. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la tinción se efectúa en presencia de por lo menos el 5% de un compuesto elegido entre urea, tiourea, guanidina y sus derivados.

7. Procedimiento para teñir o estampar materiales fibrosos naturales que contienen nitrógeno con colorantes mordientes.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 9 Diciembre 1977

JAIME ISERN
P. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

